慢正电子束流技术在金属/合金微观缺陷研究中的应用进展 *

胡远超 [1)2)]，曹兴忠 [2)†]，李玉晓 [1)] ，张鹏 [2)]，靳硕学 [2)]，卢二阳 [2)]，于润升 [2)]，魏龙 [2)] ，王宝义 [2)]

1) （郑州大学物理工程学院，郑州 450001）

2) （中国科学院高能物理研究所 ，北京 100049）

摘 要

正电子湮没谱学技术是研究材料微观结构非常有效的一种特色的核谱学分析方法，主要用于获取材料内部微观结构的分布信息，特别是微观缺陷结构及其特性等传统表征方法难以获取的微观结构信息. 近年来，在慢正电子束流技术快速发展的基础上，正电子湮没谱学技术在薄膜材料表面、界面的微观结构的研究中得到了广泛的应用. 特别是正电子湮没谱学技术对空位型缺陷的高灵敏表征能力，使其在金属/合金材料表面微观缺陷的形成机制、缺陷结构特性及其演化行为等研究方面发挥了独特的优势. 针对材料内部微观缺陷形成机制、演化机理，以及缺陷特性的研究，如缺陷的微观结构、化学环境、电子密度和动量分布等，正电子湮没谱学测量方法和表征分析技术已经发展成熟. 而能量连续可调的低能正电子束流，进一步实现了薄膜材料表面微观结构深度分布信息的实验表征. 本文充分调研了慢正电子束流技术应用研究的最新进展，主要围绕北京慢正电子束流装置在金属/合金材料微观缺陷研究中，针对微观缺陷特性的表征和表面微观缺陷演化行为的应用研究成果展开综述.

关键词：慢正电子束流技术；金属/合金；微观缺陷；表面/界面

---

* 国家自然科学基金（批准号：19927001,19805010,10835006,10275076,91226103, 91026006, 11475193）资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn

PACS： 78.70.Bj, 29.90.+r, 61.80.-x, 68.35.bd

一、引言

自二十世纪六十年代以来，正电子湮没谱学（Positron Annihilation Spectroscopy，简记为 PAS）已逐渐发展成为一种应用于物理学、化学、材料科学，以及交叉学科等领域的核谱学分析技术. 该技术的基本原理是利用正电子的缺陷捕获湮没特性反映缺陷局域特性（如缺陷位置的电子密度、动量分布等信息）的特点[1]，通过探测正电子在材料中与电子发生湮没释放的 γ 光子携带的信息，获取正电子湮没位置的微观结构信息[2]. 针对正电子湮没特性的研究工作一直在不断创新发展. 在理论模拟方面，针对正电子湮没寿命和正电子湮没密度随动量分布的变化，以及单能正电子在金属、半导体和高分子聚合物中的背散射系数、入射区域分布等分别开展了有关的模拟计算工作[3][4]. 在材料研究方面， PAS 技术应用于研究金属、薄膜等材料内部微观缺陷的形成机理、演化过程、类型变化，以及材料微观结构的转变等[5][6][7]. 可见，PAS 技术的研究应用已逐渐全面化. PAS 技术在材料微观结构的表征中具有高灵敏（10^{-5}-10^{-6} 浓度量级可测）、微纳米（原子尺度）、无损伤（不破坏测量样品原有状态）和“自寻找”等表征优点，已经广泛应用于研究金属/合金、半导体、聚合物、纳米材料以及新型功能材料(超导材料、巨磁电阻材料、热电材料等)中微观结构、微观缺陷、电子密度和动量分布等方面的表征分析. 在此基础上，通过对正电子的慢化和真空条件下电磁场的传输等技术建立的单色低能正电子束流[8][9][10]，可用于材料极表面至微纳米深度范围内微观结构和缺陷信息的非破坏性表征，进一步将 PAS 技术发展成为应用于固体材料表面、薄膜材料表面与界面微观结构和缺陷的新型表征技术-慢正电子束流技术[11]. 该技术具备了常规 PAS 对原子尺度微观缺陷结构变化的灵敏

表征的特点，以及正电子能量单一、连续可调的优点[12]，可以表征材料近表面、界面、多层薄膜中微观缺陷、局域电子密度和动量分布等微观结构特性和变化等.

各种新型功能材料的开发，是材料科学发展的最新方向之一. 材料微观结构是影响材料宏观性能、功能化应用的物理基础. 开展材料微观结构及其影响材料宏观性能的微观机理的研究，优化材料的制备工艺参数有助于开发新型高性能、功能化材料. 金属/合金材料在日常生活、工业建筑、军事科技等方面的应用非常普遍，而金属/合金薄膜材料的发展与食品医药、电子科技、能源技术创新等密切相关. 由于金属/合金及薄膜材料制备工艺多样，微观结构繁杂，对薄膜材料宏观性能的影响机制非常复杂. 近年来，在金属/合金及薄膜材料微观结构特性和变化的相关研究中，针对不同研究对象或科学问题发展了多种不同的实验方法. 如扫描电镜和原子力显微镜可用于观察获得材料表面纳米级微观结构形貌的信息[13][14][15]；透射电镜可用于观测金属/合金材料从表面到基体的逐层的微观结构变化以及物相的转化分析[16][17]；XRD 可用于分析材料的成分、内部原子或分子的结构或形态等信息[13][18]；波谱技术（质谱、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱等）可用于表征分析材料物质元素，分子式和结构[19][20][21][22][23]. 这些表征技术虽然在材料微观结构表征方面给出了许多有价值的信息，但对测量样品的限制和要求，以及对样品的损伤性探测等因素，使其在金属及合金材料微观结构的研究应用中受到了制约，特别是对空位型缺陷、微纳米结构的分析，缺乏有力的表征技术. 而 PAS 方法不仅可以对材料微观结构和内部元素变化进行直观和半量化分析，而且对于探测的样品不造成损伤. 除此之外，慢正电子束流技术的应用实现了对金属/合金及薄膜材料的表面、界面微观结构信息的探测.

采用慢正电子束流技术对金属/合金材料设计、开发和加工过程中引入的微

观缺陷进行表征，是研究材料微观机理的一种非常有效的实验方法，为改进材料机械性能的设计提供科学的分析依据. 慢正电子束流技术获取的实验参数主要针对金属/合金近表面缺陷的尺寸、密度及种类信息，特别是对空位型缺陷的探测灵敏度较高[24][25]; 以及正电子湮没位置处的电子密度和动量的分布信息. 实验采用常规 PAS 测量的基本原理，例如多普勒展宽能谱的 S 参数和 W 参数，与测量时的正电子能量值相对应，以获得 S-E 曲线、W-E 曲线和 S-W 参数曲线，表征近表面微观缺陷结构的深度分布信息[26]. 在该技术发展早期，科研工作者主要针对纯金属和简单合金的表面微观缺陷开展研究. 例如，Schaefer 等[27][28]采用慢正电子束流技术比较全面地研究了各种金属间化合物热空位的形成与迁移过程. Kuramoto 等[29][30]较系统地研究了高纯金属（如 Fe，Ni，Al，Cu 等）淬火、辐照及形变所引起的位错和空位缺陷，分析了不同实验测得的比捕获率 μ_d 相差很大的原因;以及合金元素的加入会形成空位-杂质原子复合体. Wu 等[31]应用慢正电子研究了金属镍内部缺陷的相互作用及高纯铁形变的位错密度和空位浓度. 近年来，随着核能技术的发展，金属及合金材料辐照损伤缺陷的探测及热力学行为表征成为慢正电子束流技术在这一领域的研究应用热点. 如 Sabelová 等[32]用慢正电子束流技术研究了 Fe–Cr 合金经过 He 辐照后，材料内部的氦原子与空位的相互作用. Wen 等[33]用该技术研究表征出 RAFM 钢在经过氢和氦注入后形成的缺陷的主要类型为 H/He-空位复合体. Liu 等[34]研究结果说明反应堆用钢经过质子辐照导致产生的缺陷为空位型，并且尺寸大小随辐照剂量的增加而增大. 除此以外，通过物理形变、化学腐蚀等方式引入的微观缺陷的研究也是现如今的一个热点研究领域.

综上所述，慢正电子束流技术对于金属/合金中的微观结构和微观缺陷，特

别是对材料中的空位型缺陷（如单空位、空位团、微空洞等）具有高灵敏探测能力[11][34][35]，使其在空位型缺陷的表征方面表现出了很好的优越性. 本文将主要依托应用北京慢正电子束流平台在材料微观缺陷研究中的进展，结合国际上的最新研究方向和应用进展展开论述，特别是金属/合金中的缺陷形成和离子辐照、物理形变、化学腐蚀所引入的相关缺陷的研究以及金属薄膜的微观结构信息的表征展开深入综述.

二、慢正电子束流技术介绍

2.1 慢正电子束流的产生

实验研究中最常用的正电子源是放射性同位素，例如 ^{22}Na、^{58}Co、^{64}Cu 等[26]. 但正电子的初始动能较高（通常在几百 keV 到几 MeV），当其进入到介质材料中后，通过与内部的原子、电子或离子的非弹性碰撞损失能量，动能快速降到热能水平，之后在扩散过程中与材料中的电子发生湮没. 正电子在材料中的射程通常为几十到几百微米[36]，其射程决定了湮没信息所反映的材料微观信息为体材料的平均信息，不适用于材料的表面和界面、薄膜材料微观结构的研究. 选择对正电子具有负逸出功的材料对正电子进行慢化，获取 eV 量级的低能（慢）正电子；采用电磁场加速、聚焦和传输，获得能量单一且连续可调的慢正电子束流. 实现正电子在材料表面纳米量级范围，开展材料的表面、界面以及薄膜材料微观结构的应用研究.

中国科学院高能物理研究所研制的慢正电子束流研究平台，采用 ^{22}Na 放射源作为正电子源，样品测量时正电子的能量在 0.18-30 keV 范围内连续可调[25]. 估算正电子入射深度的经验公式[33]如下：

$$R = (40/\rho)\, E\hat{}1.6 \qquad (1)$$

其中 R 为入射深度(单位 nm)，ρ为材料密度（单位 g/cm^3），E 为入射正电子能量（单位 keV）. 结合不同能量时测量的正电子的湮没参数，可以分析不同深度位置处的微观结构信息，从而获取材料表面、界面微观缺陷的深度分布信息.

2.2 慢正电子束流技术测量方法及原理

慢正电子束流技术是基于 PAS 的基本测量原理，实现对表面微观结构表征的新技术. 测量方法包括正电子湮没多普勒展宽、符合多普勒展宽等能谱测量方法，以及正电子湮没寿命谱、正电子素飞行时间（positronium-time of flight，简记为 Ps-TOF）谱[37]等时间测量方法.

多普勒展宽能谱（Doppler broadening spectroscopy，简记为 DBS）测量的是正电子湮没辐射 γ 光子的能谱. 在实验坐标系中，电子-正电子对具有一定的动量，由于多普勒效应，导致每个湮没 γ 辐射在能量上有一个宽度（γ 光子能量$E = m_0c^2 \pm \Delta E$）. DBS 测量主要反应材料内部的电子动量分布[38]. 由于多普勒展宽谱的能量分辨率较差，常用参数法来分析多普勒展宽谱的变化. 常用参数有 S 参数和 W 参数. 多普勒展宽能谱峰的中心在 511keV 处，谱围绕中心向两翼展开. S 参数定义为能量范围在 510.24-511.76 keV 内的计数与总的峰值范围(504.2-517.8 keV）计数之间的比率; W 参数定义为能量范围在 504.2-508.4 keV 和 513.6-517.8 keV 内的计数与总的峰值范围（504.2-517.8 keV）计数之间的比率. S 参数及 W 参数的计数范围区域见图 1. S 参数反映了正电子与低动量电子(金属中为导电电子）的湮没情况；W 参数反映了正电子与高动量电子（金属中为核心电子）的湮没情况. 利用其所反应的电子动量分布信息可研究固体金属中的微观缺陷信息. S 和 W 参数对于固体材料表面缺陷的表征非常关键，可以判定缺陷的数量、尺寸，以及在不同条件下缺陷信息的比较. S-W 参数对于缺陷的类型判定十分重

要，针对不同实验过程中材料表面缺陷类型的变化能够准确判断.

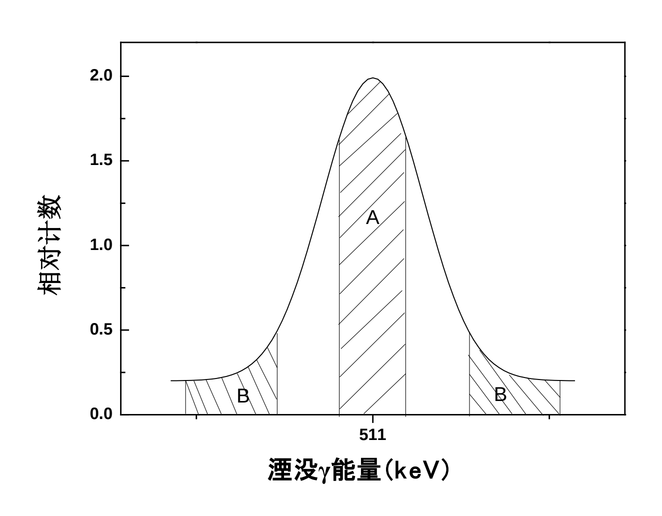


图 1 多普勒展宽能谱峰型参数定义示意图

Fig. 1. The type parameter definition of Doppler broadening spectral peak.

符合多普勒展宽（coincidence Doppler broadening，简记为 CDB）[39][40]测量是近年来发展起来的正电子湮没多参数符合技术. 周围环境的本底是影响多普勒展宽测量分辨率的重要因素. 通过符合技术，两个探头分别测量同一正电子湮没发出的两个 γ 光子时，符合器才输出有效信号，控制多道分析器记录（如图 2）. 这样可以去掉大部分周围环境的本底影响，提高峰-本底之比高达 10^5 以上（见图 3）[26]，同时还提高了系统的相对能量分辨率从而便于提取核心电子的动量信息，对研究杂质-空位复合体缺陷和空位周围化学环境的鉴别有独特优势. 因此，CDB 测量不仅对电子的低动量测量非常敏感，同时可以获得高动量的内核电子信息继而研究判别缺陷位置处的元素种类信息.

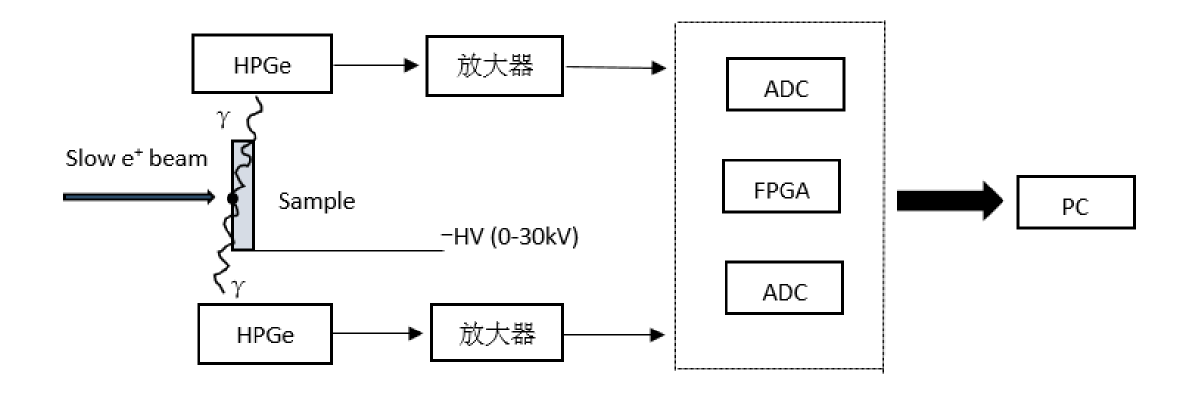


图 2 CDB 谱仪原理框图

Fig. 2. the principled block diagram of CDB spectrometer.

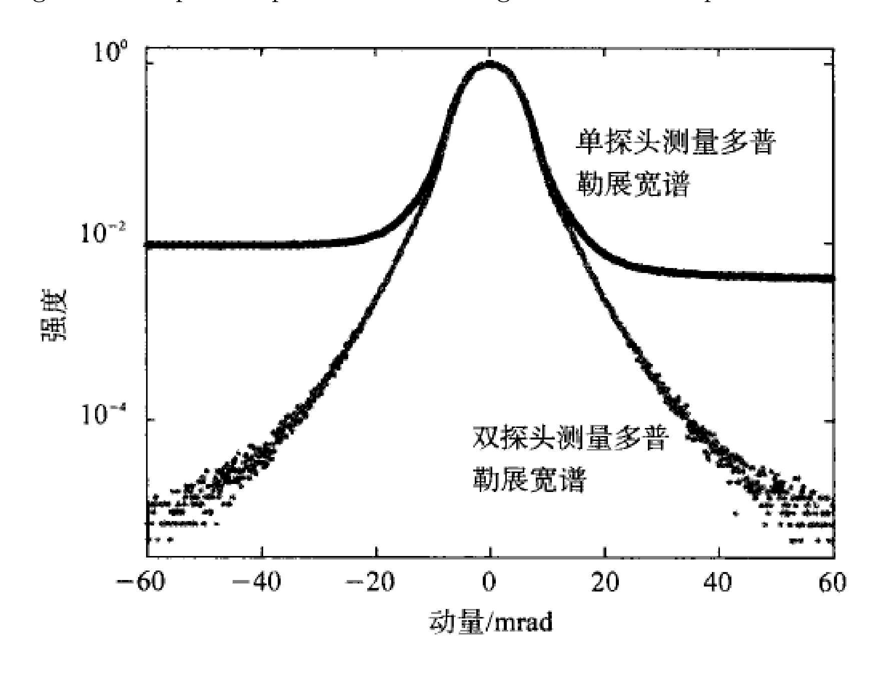


图 3 双探头 CDB 技术的峰谷比[26]

Fig. 3. Peak-to-valley ratio about Double probe CDB technology [26].

正电子湮没寿命谱的测量可以给出材料缺陷的类型和密度信息. 相比于常规正电子湮没寿命谱仪反映样品体材料的平均信息，慢正电子寿命谱仪则应用于探测样品的表面、近表面和界面纳米量级范围内缺陷的类型和密度信息. 在北京慢正电子束流装置上研制的慢正电子寿命谱仪，采用微脉冲技术实现正电子湮没寿命谱的测量，系统主要组件为斩波器、预聚束器和聚束器. 经过 37.5MHz 斩波器斩波后，直流正电子束变成时间宽度为 5ns 的正电子脉冲，进入等频的预聚束

器和 150MHz 聚束器进行调制，在样品测量位置获得时间宽度约 300ps 的正电子脉冲. 图 4 为慢正电子寿命谱仪的时间测量框图，主要测量斩波器起始信号和正电子湮没停止信号的时间间隔[41]. 目前在国际上，慢正电子湮没寿命测量技术还处于关键技术的发展和应用领域的探索阶段，发表的相应的应用研究成果非常稀少，作者将根据今后应用工作的开展和研究成果的获取情况另行综述. Ps-TOF 则主要用于高分子材料、多孔材料中电子偶素等长时间成分的研究，鲜有在金属及合金材料领域的应用.

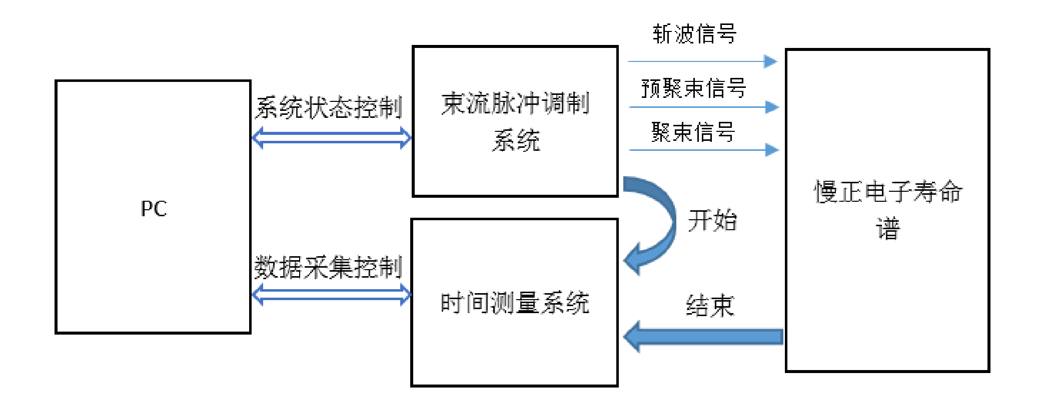


图 4 慢正电子寿命谱电子系统结构框图[41]

Fig. 4. The structure diagram of Slow positron lifetime spectra electronic system[41].

三、慢正电子束流技术对金属/合金材料近表面缺陷的研究应用

自上世纪 60 年代以来，正电子湮没谱学技术手段得到快速的创新与发展，已经成为一种研究金属及合金材料微观结构的重要方法. 在 PAS 发展阶段初期，测量技术手段相对比较简单，DBS 测量多以线型分析为主[42][43]，可用于探测材料的疲劳损伤，但材料内的缺陷类型、相对浓度等重要信息还不能有效给出[1]. 而常规正电子寿命谱测量为获取金属材料样品内部缺陷的浓度以及类型等信息提供了简单有效的实验方法. MacKenzie 等[45]对金属正电子寿命测量结果显示寿命

值随温度的升高而增大，分析说明了影响这一结果的主要因素是金属内的晶格空位，并且计算出了金属内空位的活化能. Thomas 等[46]利用寿命谱的测试结果给出了纯金属（纯 Al、纯 Au）的晶格寿命以及晶体内空位的寿命. 改进后的传统 DBS 测量以及随符合多参数技术发展形成的 CDB 测量，均采用线性参数法，可以反应出湮没处的价电子和芯电子的动量分布，对湮没位置的化学环境变化进行甄别. Dunlap 等[47][48]利用 DBS 测量结果，得出正电子在晶体和准晶中的捕获率比在非晶体中要高；在缺陷探测方面，对金属铝经过机械形变后和等时退火后的缺陷形成和回复进行了 DBS 测量对比实验. Nagai 在 1999 年提出的商谱分析法[48]，实现了 CDB 对于正电子湮没位置处化学元素的判别. Nagai 等[49]利用 CDB 的测量结果表明 Al-Cu-Mg 合金快速硬化的起因为空位-Mg 原子复合体迁移后，位错与溶质原子的相互作用. 近几十年，慢正电子束流技术的出现，不仅保留了常规正电子谱学技术的特点，而且拓宽了材料表面/界面微观缺陷研究的新领域，特别是在金属/合金材料的微观缺陷结构属性及演化过程研究方面的应用尤为突出.

3.1 金属/合金材料导入缺陷的研究应用

金属/合金材料中缺陷的形成因素非常复杂，如生产加工时的工艺参数、工程应用时的外部环境等都会引入各种类型的缺陷. 离子辐照、塑形形变、化学腐蚀、高温处理等不同工艺方式在金属/合金材料中引入的缺陷类型也多种多样. 从金属缺陷的类型方面，可大致分为点缺陷（空位、空位复合体、间隙原子、杂质原子）、线面缺陷（位错、晶界、亚晶界、位错环）、体缺陷（空位团、析出相、空洞、气泡）. 通过慢正电子束流技术的测量，可以获得相对应的缺陷属性信息. 多普勒展宽测量中的 S 参数对研究分析空位、位错、空位团等缺陷的尺寸、浓度提供参数支持，W 参数则对间隙原子、杂质原子和沉淀相的研究起到关键作用，

而 CDB 对空位复合体、杂质原子、沉淀相等缺陷的关联元素信息可以准确进行判别.

3.1.1 离子辐照对金属/合金材料的影响

现代化核工业技术和空间技术的发展，所涉及的金属/合金等结构材料是保障设施安全的重要屏障. 聚变堆的压力容器钢、第一壁材料和面向等离子体材料要经受高通量的 14MeV 中子辐照和逃逸离子的轰击，并且伴随产生有大量嬗变氦、氢和其他产物[50]. 另外，在外太空中航天器也会面临大量的高能粒子辐照. 在实验室为了模拟这种现象，辐照技术被广泛应用于该类研究. 研究表明，金属材料的离子辐照效应，体现在材料微观结构辐照缺陷的形成，并对材料的宏观物理、化学和机械性能产生影响. 除了针对离子辐照损伤机理的研究之外，利用辐照技术开展材料改性的实验研究也成为材料科学的主要课题之一.

3.1.1.1 离子辐照损伤缺陷

金属及合金材料中辐照损伤缺陷主要为空位、空位团等空位型缺陷和位错、位错环等位错型缺陷. 近些年的研究成果表明，离子辐照会造成微观缺陷的累积，辐照缺陷的形式、数量与金属材料的微观结构、元素组份等密切相关，辐照缺陷的特性各不相同. 另外，辐照缺陷的形成与辐照粒子、能量、剂量、温度等辐照条件关系密切，比如辐照剂量的大小会影响辐照缺陷的深度分布有所不同. 通过控制和调节辐照实验的工艺参数，模拟辐照环境下金属/合金材料的辐照效应和辐照损伤缺陷的形成机理，是该领域研究采用的主要实验方法. 辐照时采用的粒子包括高能电子、质子、中子、重离子以及 H/He 等.

如前所述，材料表面辐照损伤缺陷的深度分布，与辐照粒子的种类和能量相关. 而慢正电子束流技术在表征材料表面微观缺陷的深度分布方面，具有独特的

优势. 获取的 S、W 曲线可用于分析辐照损伤缺陷的种类、密度以及正电子捕获湮没位置元素的分布信息. 首先，本文将针对慢正电子束流技术研究金属及合金材料中不同种类粒子的辐照损伤缺陷的结果进行论述.

3.1.1.1.1 高能电子辐照导入缺陷的研究

高能电子辐照具有穿透性强、损伤缺陷小的特点，在金属及合金材料的辐照中，形成的辐照缺陷以空位型缺陷为主. 根据正电子湮没的机理和特性，金属中的空位型缺陷对正电子的湮没产生显著影响，正电子对空位型缺陷的“自寻找”能力，使其对低密度的空位型缺陷具有非常灵敏的表征能力. 因此，采用正电子湮没谱学技术研究高能电子辐照缺陷的特性，成为研究的有效手段之一.

Barthe 等[51]利用 1MeV 和 2.5MeV 的电子辐照氧化铀之后，在能量为 0.5-25keV 的正电子束流下测量多普勒展宽，S-E、S-W 曲线分析结果表明辐照导致了空位型缺陷的形成，包括铀的单一空位和相关空位复合体；而 1MeV 的电子辐照并没有辐照损伤形成（见图5）. Yabuuchi 等[52]研究了在低于 233K 的温度下，利用 2MeV 能量的电子作用辐照 304 不锈钢（辐照剂量为$3\times10^{18}e^{-}/cm^{2}$）所产成的大量空位型缺陷，正电子的 DBS 测量结果结果表明辐照缺陷是单空位而不是空位团. 由于合金材料的晶体结构，生成的单空位在材料内部比较稳定. 在电子辐照合金材料的实验中，例如，3MeV 电子辐照 Fe–0.2 wt%C, Fe–0.5 wt%Si, Fe–1.5 wt%Mn 和 Fe–0.3 wt%Cu 等低含量铁基合金，利用慢正电子束流技术的 DBS 和 CDB 测量发现都会产生大量的单空位缺陷；然而在辐照纯铁的实验中发现会有少量的空位团产生[53]. 由此可以看出，正电子对电子辐照缺陷的灵敏表征，体现在对空位型缺陷的类别可以准确分析.

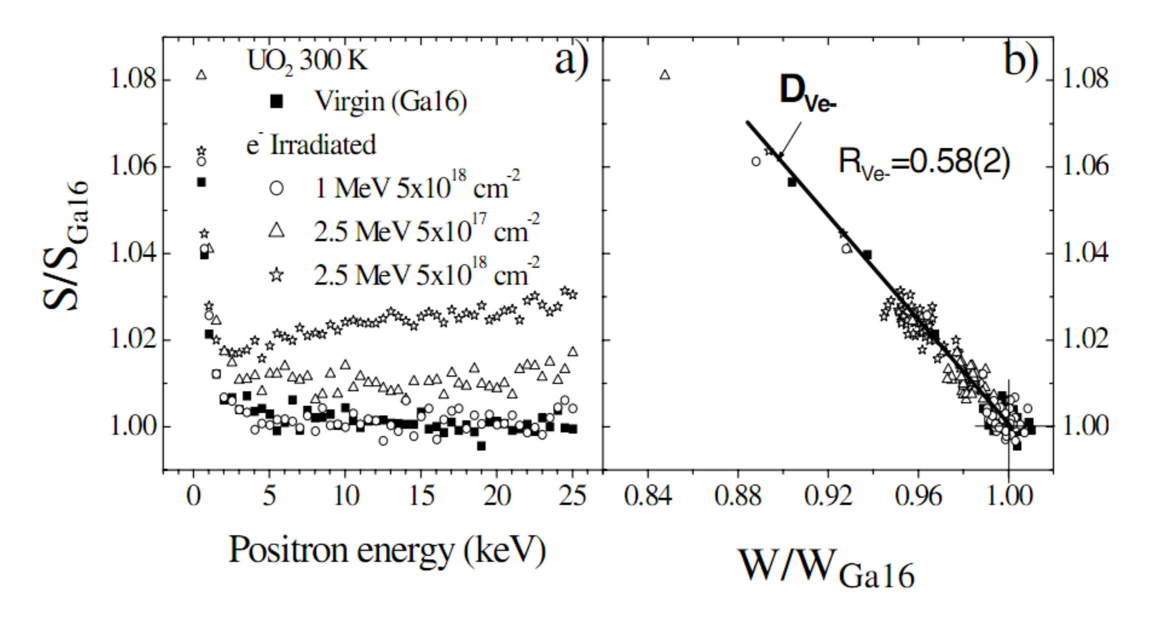


图 5 电子辐照 UO_2 的多普勒展宽测量 S-E(a)、S-W(b)曲线[51]

Fig. 5. S-E(a)、S-W(b) curves of Doppler broadening measurement in the UO_2 irradiated by electrons[51].

3.1.1.1.2 质子、中子辐照导入缺陷的研究

质子和中子辐照具有穿透性强、损伤缺陷大的特点，相比于高能电子辐照而言，质子、中子辐照金属/合金材料，其中产生的缺陷以大的空位型缺陷以及析出相为主，对正电子的多普勒测量 S 参数影响较大.

Wan 等[54]在对 A508-3 钢采用慢正电子束流研究的实验中，利用质子进行辐照，辐照后的样品比未辐照的 S 参数大说明引入了大量缺陷，S 参数的变化说明了缺陷类型类似为空位-杂质复合体或双空位. Wei 等[55]采用 60keV 质子对铝膜反射镜进行辐照，慢正电子束流 DBS 结果分析表明质子对铝膜产生了填充效应，质子在铝膜内填充形成了正的静电势，减少了对正电子的捕获导致 S 参数随辐照剂量增大而减小，如图 6 所示. Xu 等[56]在研究 Fe-Cu 合金中 Cu 析出的实验中采用裂变中子进行辐照，CDB 实验结果在辐照剂量为$4\times10^{-4}dpa$ 时已经开始有 Cu 析出，辐照剂量增大到$3\times10^{-3}dpa$ 的过程中会出现微空洞. Jiang 等人[57]对质子和

重离子辐照 RPV（reactor pressure vessel）钢所引入的缺陷（空位、空位-溶质复合体，位错环、大尺寸空位团）做了探测，慢正电子的 DBS 结果表明由于空位的迁移、聚集形成空位团的尺寸大小随着质子辐照的剂量增大；而重离子辐照，在低剂量条件下大尺寸的空位团会很容易生成.

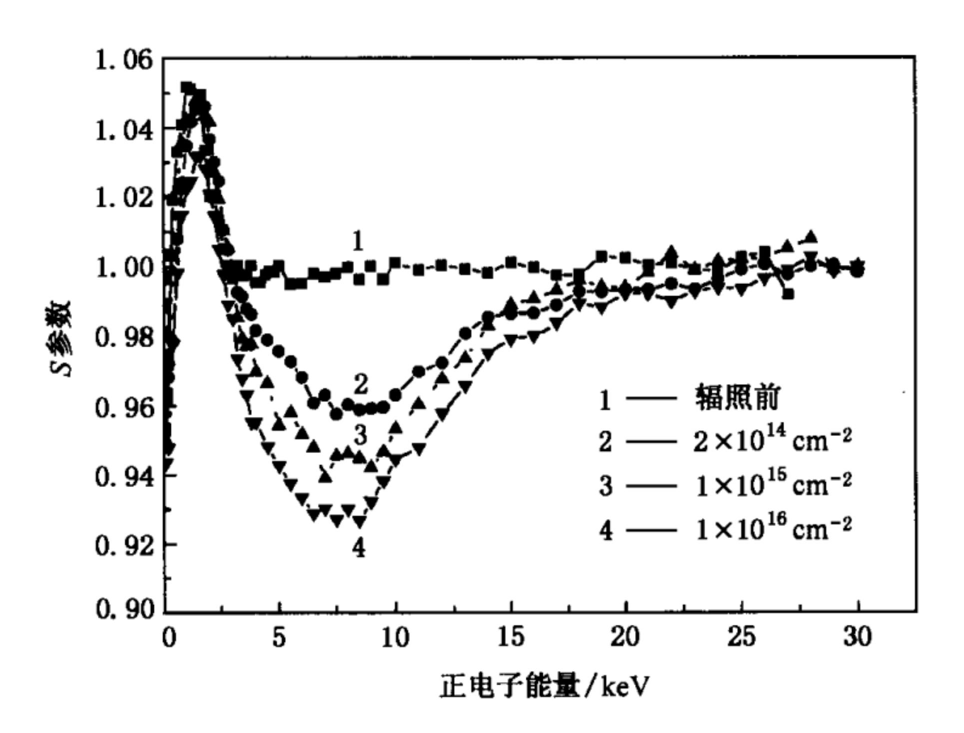


图 6 铝膜质子辐照下的 S 参数随正电子能量变化的曲线[55]

Fig.6. Curves of S parameters with positron energy for aluminum films irradiated by protons[55].

3.1.1.1.2 重离子辐照导入缺陷的研究

相对于电子和质子，重离子的质量更大、能量更强. 金属材料经过重离子的辐照，内部会出现更大程度的损伤，一般以位错环、大的空位团、空洞及析出相的出现为主，因此更有利于观察缺陷的演化过程. Zhu 等人[58]在 3.25MeV 的 Fe^{3+} 辐照 NHS 钢实验中，在室温和 723K 温度下分别进行辐照，室温下辐照与未辐照样品比较产生了大量缺陷，而 723K 下辐照的样品 S 参数却和未辐照的基本一致，原本应该产生的空位缺陷出现了演变，说明高温下样品内部缺陷的迁移和扩

散机制发生了改变. Cao[59]等在 573K 温度下利用 2.5MeV 能量的 Fe^{3+}对 Fe-Cu 合金进行辐照实验，在不同的铜含量和辐照剂量条件下，通过慢正电子多普勒展宽测量对 Cu 析出的现象作出说明，图 7 中利用相关 CDB 技术表征了铜原子析出量的不同，说明低的辐照剂量使 Cu 原子析出更容易. David 等[60][61]对改性钛不锈钢注入一定剂量的氦之后，再用 2.5MeV 的 Ni 离子对辐照造成~84dpa 程度的辐照损伤，S 曲线清晰的反应了不同深度位置空洞的形成，而随着辐照时温度的不同可以推出肿胀的峰值温度. Wang 等[62]通过慢正电子束 DBS 研究了 Zr 离子注入 Zr-4 合金产生的缺陷及其退火回复行为，结果表明合金的回复能较低，在一定温度下材料内缺陷可自行回复.

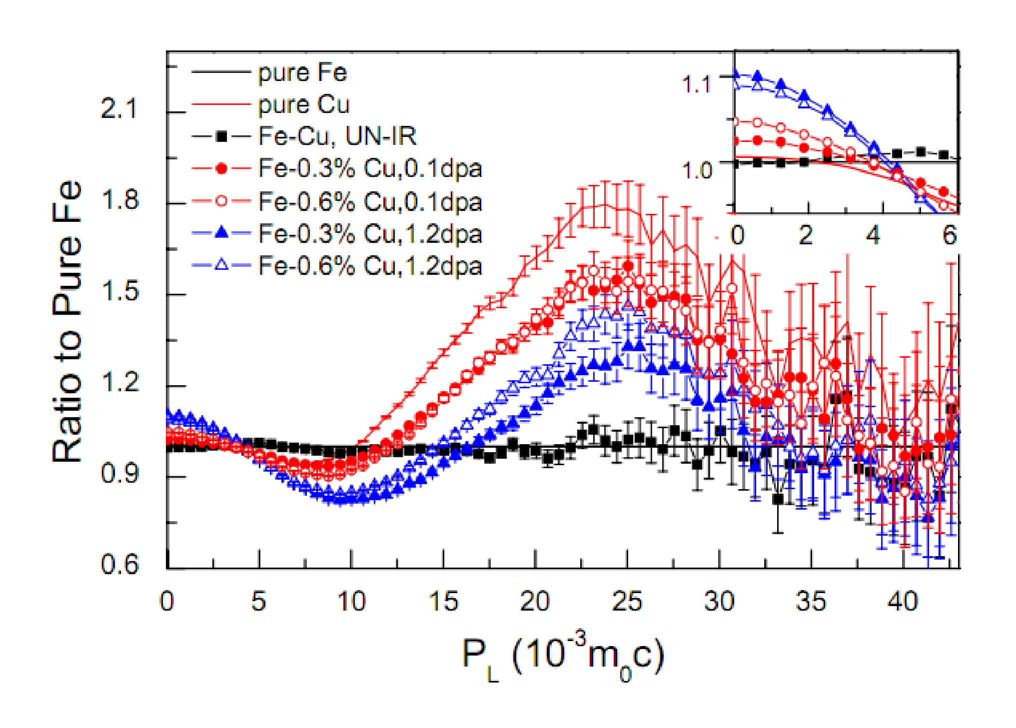


图 7 (网刊彩色) 正电子能量为 13keV 的 CDB 谱图[59]

Fig. 7. (color online) CDB spectra results as the positron energy with 13 keV[59].

3.1.1.1.4 H/He 辐照导入缺陷的研究

核反应堆结构材料要经受强中子流的辐照，这一过程会伴随有大量的嬗变氢、

氢产生. 不锈钢材料中的氢和氦等气体元素的存在是导致材料肿胀、脆化、表面侵蚀，以及形成冷裂纹的主要因素. 由于氦原子在材料内部的热运动及对材料微观结构的作用机理还不十分清楚，近年来，利用 He 离子对不锈钢材料进行辐照实验成为国内外学者热衷的研究. 例如，Veternikova 等[63]用慢正电子束流研究比较了四种商用氧化物弥散强化铁素体钢（MA956、MA957、ODM751、ODS Eurofer），经过能量为 500KeV 的 He^{2+}辐照后空位型缺陷的产生和累积对其进行了系统的实验研究，DBS 结果见图 8. 实验表明了 ODS 钢良好的辐照抗性，而样品的辐照抗性与本身含有的微量元素 Cr 存在有一定的关联性. Lu 等[64]在利用 He^{2+}辐照 FeCrNi 合金和 316 不锈钢的实验中，SPAS 的结果说明了 He 辐照后产生缺陷的类型主要为空位以及 He-空位复合体，另外由于辐照缺陷的迁移和聚集，不同的辐照温度会对缺陷行为机制产生影响. Li 等[65]在研究 He^{2+}辐照 NHS 钢过程中产生的损伤时，提出了高温下 He 原子的热运动会改变缺陷的行为信息.

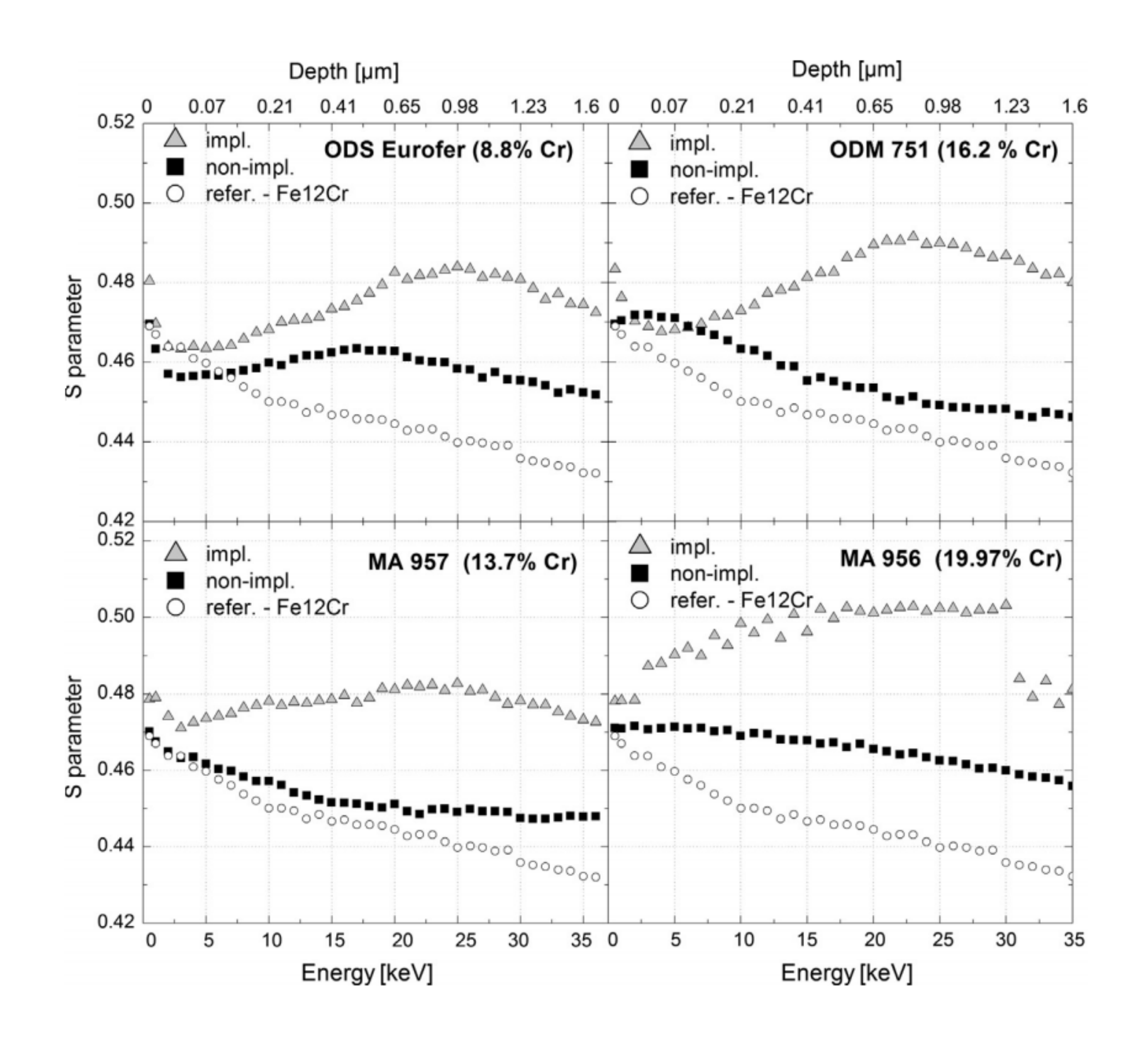
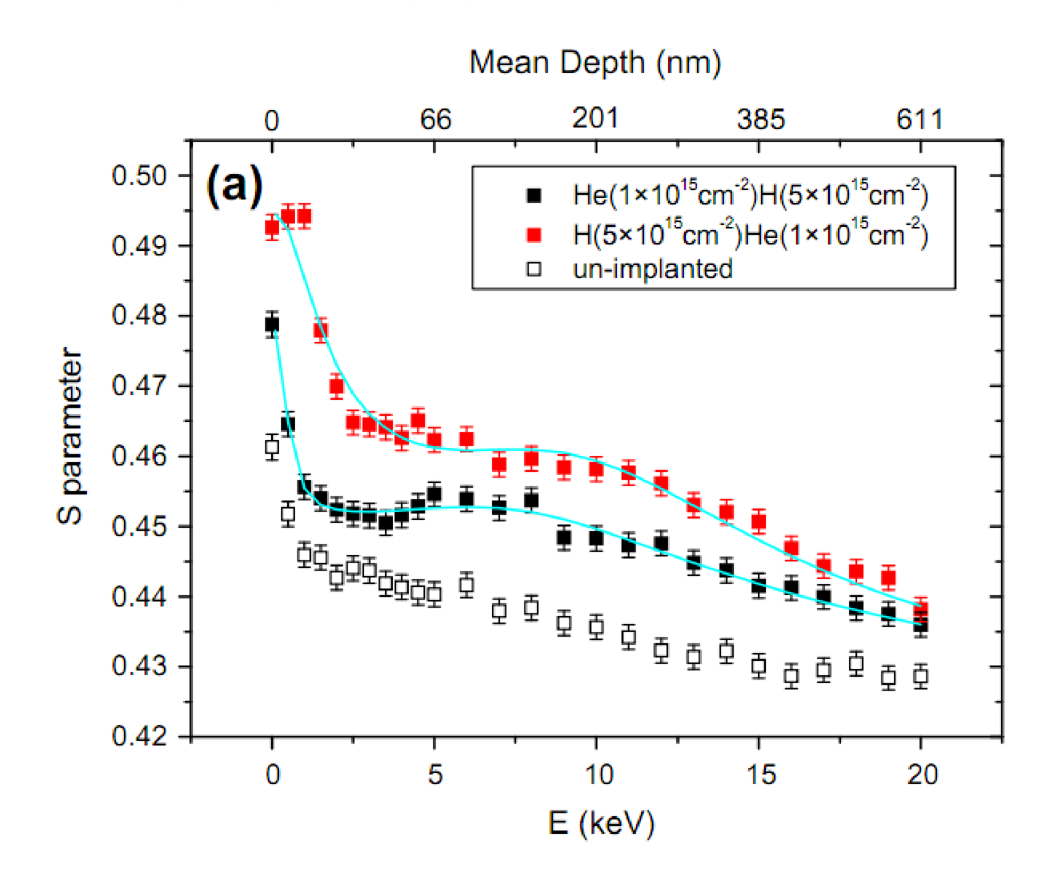


图 8 氦离子辐照四种氧化物弥散强化铁素体钢的 S-E 曲线[63]

Fig. 8. S-E curves of four kinds of ODS ferritic steel irradiated by He ions[63].

慢正电子束流技术在单离子的辐照缺陷实验中有效的说明了微观缺陷的生产及其在不同条件下的行为演化过程. 除此之外，慢正电子束流技术还可以对多离子辐照产生的缺陷做出准确分析，从而确定多离子辐照损伤对材料微观结构的影响及对辐照离子间的相互作用给出相关性说明. 例如，Qiu 等[66]利用能量为 140keV 的 He 和 80keV 的 H 先后依次注入 CLAM 钢，并改变相应的注入剂量，多普勒展宽测量数据表明经辐照后的样品内部有空位团、He-空位复合体、H-空

位复合体缺陷产生；相比于原始样品只有单一类型的缺陷，辐照后的样品包含的缺陷类型却有两种；并且在这一过程中 He 的注入剂量对产生的辐照损伤起主要作用. Xin 等[67]利用 DBS 研究了由 He 和 H 一起注入 CLAM 钢引入的空位型缺陷问题，在室温下两种离子注入的先后顺序以及注入剂量大小都会对产生的微观缺陷有一定影响. 根据实验获取的 S 参数比较发现（见图 9），先注入 He 的样品 S 参数较小，随注入剂量的增大导致诱发生成的缺陷的密度变大，高剂量下氦原子对空位型缺陷的支配起主要作用. Yuan 等[68]进行了三重离子（Au、He、H）的辐照损伤实验，比较了离子连续依次注入和同时注入之间的差异性，如图 10 所示. 对辐照过程中离子之间的协同效应进行了研究，从 S 参数的显示可以分析出 H 和 He 对于辐照损伤的形成有明显的协同作用. 通过总结对比多离子的辐照实验，在所产生的微观缺陷与其辐照的离子条件有很大的关联性，而多离子辐照时之间的相互作用对辐照损伤结果有着显著影响.



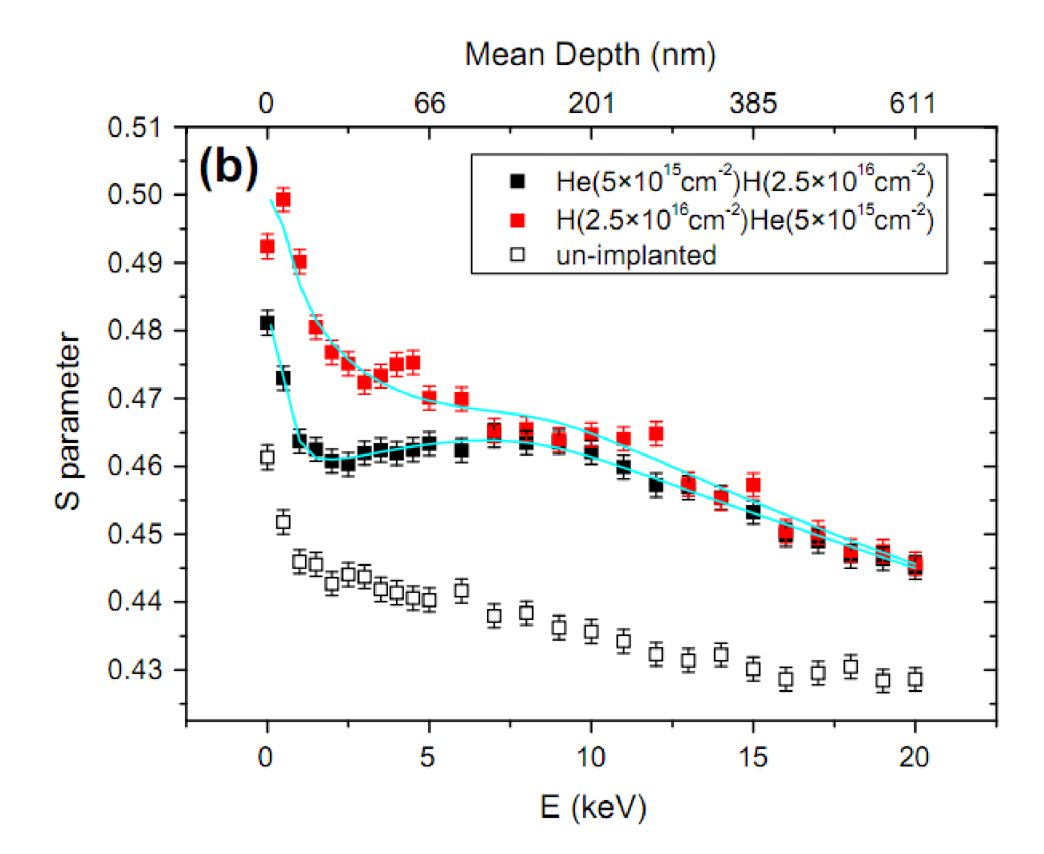


图 9 (网刊彩色) 氢、氦辐照 CLAM 钢的 S-E 曲线图[67]:（a）较低剂量（b）较高剂量

Fig. 9. (color online) S-E curves of CLAM steel irradiated by H and He ions[67]: (a) lower dose (b) higher dose

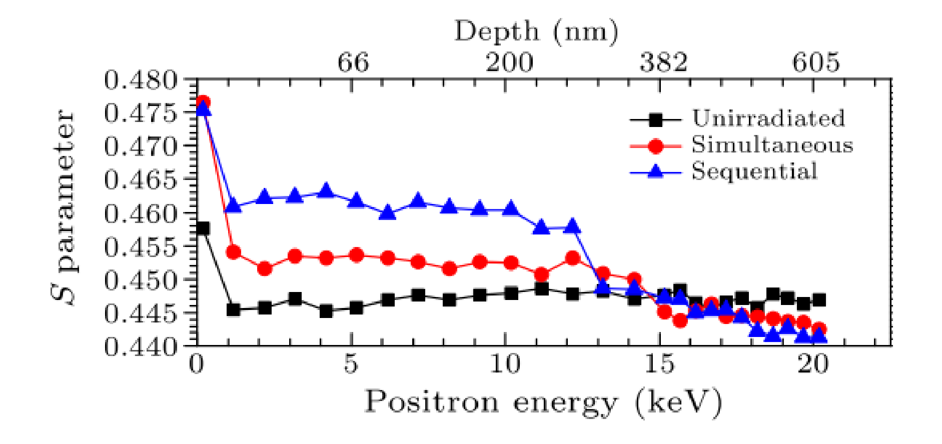


图 10 未辐照、依次辐照和同时辐照的 CLAM 钢的 S 参数深度分布曲线[68]

Fig. 10. Depth profile of S parameters for the CLAM steels un-irradiated and irradiated sequentially and simultaneously[68].

3.1.1.2 离子辐照对材料造成的性能改变

固体材料在离子辐射条件下不仅仅只会出现内部结构的一些缺陷损伤，而且很多情况下却会对材料本身的物理、化学性能起到一定的改善作用，从而增强了材料的应用范围和价值. 这种技术在高分子材料的应用研究比较普遍，特别是聚合物的性能改性方面应用较多，对于本文中所关注的金属/合金材料的研究却不适用. 因此，本文不再详述.

3.1.2 物理形变对金属/合金材料的影响

金属材料的形变一般通过拉伸、冷轧、压延等手段，由于形变会引入大量的内部缺陷包括有空位、位错和空位团. 缺陷的引入量是与形变量相关联的，大多数的金属/合金材料在一定的形变量下，缺陷浓度会达到饱和. 通过慢正电子的多普勒展宽测量可以准确了解样品经过不同的形变量后缺陷的浓度和缺陷的类型以及深度分布.

在相关实验中，往往会研究缺陷的回复过程，而且也会借助光学显微镜或电子显微镜等手段观察缺陷的形成与回复. 在不同温度下退火的材料，慢正电子的相关测量可以确定不同类型缺陷的回复温度. Mostafa 等[69]对

Fe–Mn–Si–Cr–Ni–C 记忆合金的形变（缺陷引入）以及退火（缺陷回复）做了相关的研究，在室温下对样品进行形变量为 2%和 20%的形变，500℃退火后只有后者样品的缺陷不能完全回复. Holzwarth 等[70]研究分析了 AISI 316L 不锈钢中形变引入空位缺陷的迁移过程，确定了空位迁移焓，对于相关实验结果提供了一个很好的论据. 金属/合金在形变和热处理过程中通常会发生相变. Dryzek[71]对奥氏体不锈钢经过拉伸形变引起的α'马氏体的逆转变做了相关研究，在不同温度下的拉伸形变引入不同总量的α'马氏体，在不同的退火温度下缺陷的回复以及空位

团的出现和α'马氏体相组织的转变温度是一致的. 合金中出现 Cu 原子的析出也是相变的一种. Yabuuchi[52]等对模型 304 不锈钢进行了形变为 10%的应力拉伸处理，发现产生的高浓度空位型缺陷分布在应力拉伸裂缝区域附近. Onitsuka 等[72]研究了形变会加强 Fe-Cu 合金中铜的析出，并采用 CDB 方法对冷轧形变 20%的样品不同退火温度下 Cu 的析出量做了比较，结果如图 11 所示. He 等[73][74]对 Fe-Cu 和 Fe-Cu-B-N 合金塑形形变产生的自由体积缺陷以及导致 Cu 析出的物理过程机制做出了相关分析研究，及经过重复性形变和热处理对内部缺陷、铜析出行为的影响给出了实验结果.

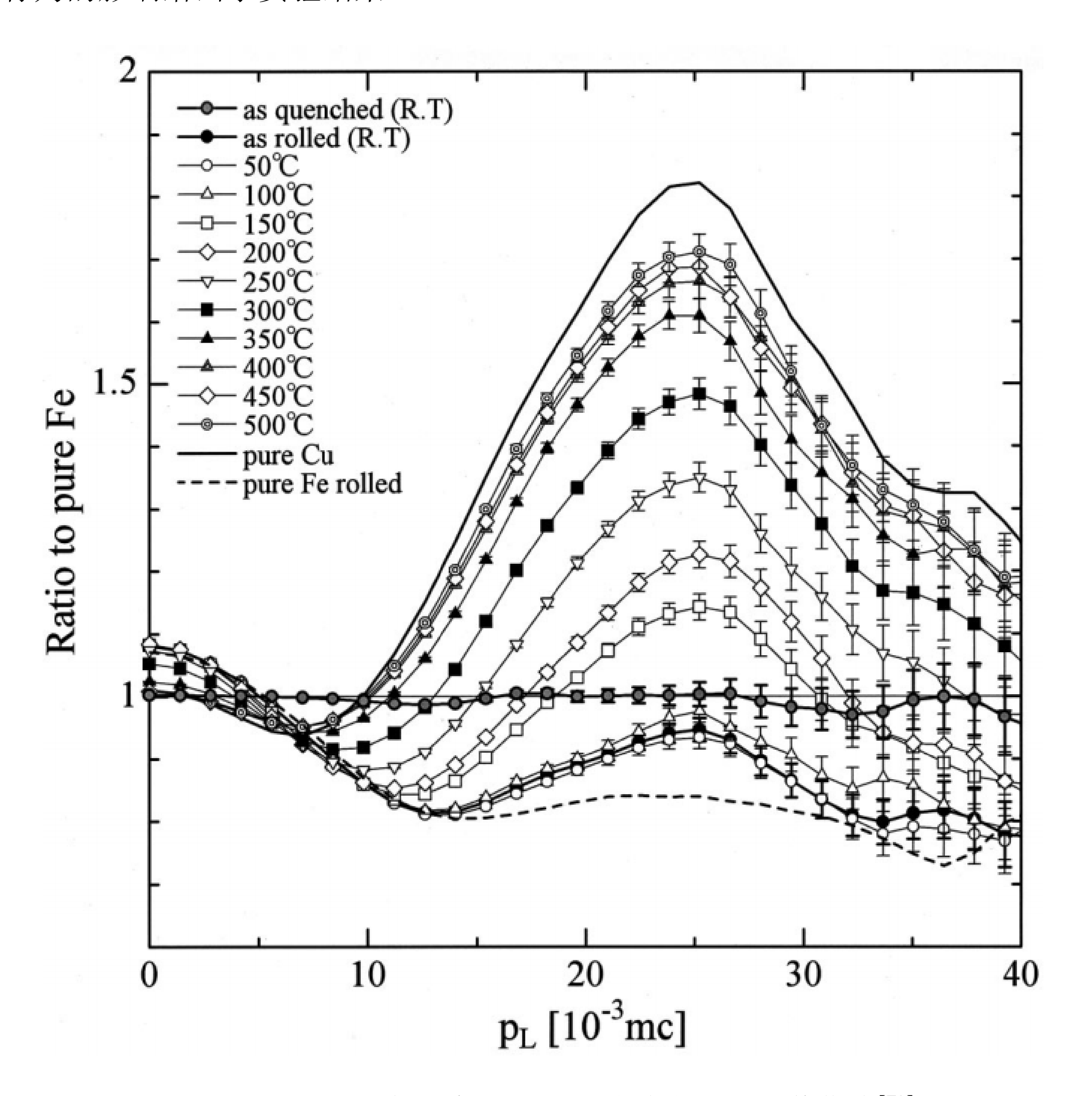


图 11 不同退火温度后 Fe-Cu 合金的 CDB 谱曲线[72]

Fig.11. CDB spectrum curves of Fe - Cu alloy under different annealing

temperature [72].

3.1.3 化学腐蚀对金属/合金材料的影响

金属的腐蚀在室温下就可以发生，而引起腐蚀的因素是不同的，通常有水溶液腐蚀、氧化腐蚀、电化学腐蚀等. 一般来说，金属的腐蚀都是从表面开始的，表面的微观结构状态会产生显著的影响，然而腐蚀的作用也引入大量的相关缺陷. 目前，慢正电子束流技术在金属腐蚀研究方面的应用主要体现在表面的微观缺陷与腐蚀现象的关联及对此的影响. 通过慢正电子束流的测量表征可以对产生的缺陷做出量化的判定，从而得出腐蚀对金属材料表面的微观结构及金属材料本身性能的影响. 在不同的实验条件下，腐蚀所引入的缺陷也会有不同.

3.1.3.1 溶液腐蚀导入缺陷的研究

溶液腐蚀对金属/合金材料造成的腐蚀缺陷一般以较大尺寸的空位型缺陷为主，通过 DBS 的测量结果，可以很容易对腐蚀作用在表面区域形成的缺陷做出表征分析. Zhu 等[75]研究了锆合金在不同条件下腐蚀引入缺陷的差异，通过慢正电子束流测量表征比较了两种锆合金（Zr-4 和 N18）在不同条件下腐蚀引入的缺陷状况，慢正电子束流 DBS 结果表明在腐蚀的过程中，从表面到氧化层再到基体层会出现不同类型的缺陷，而且缺陷的生成会受溶液中的 Li^+的影响；从 S 参数的大小变化来看，N18 比 Zr-4 有更好的耐腐蚀性. Wu 等[76]研究了在纯铝箔氧化层到金属层界面处（10-100nm）由腐蚀引入的缺陷（杂质复合体、空位团、微空洞），通过多普勒展宽测量分析了缺陷的相关行为，并指出腐蚀导致的缺陷与材料表面的凹点形成有很大关联. Yabuuchi 等[52]对模型 304 不锈钢在真空中 650℃条件下进行敏化热处理 24h 后，DBS 结果表明材料基体会有空位缺陷引入；之后放入温度约为 130℃并且含有 35% $MgCl_2$ 的水溶液中侵蚀 72h，S 参数在低

能区明显增大分析说明腐蚀作用于材料表面处导致形成薄的多孔结构层. Wu 等[77][78]对铝和铝合金在 NaOH 溶液中的腐蚀研究开展了大量工作，通过对 DBS 结果（见图 12）分析说明在表面由于溶液腐蚀作用形成的缺陷和纳米空洞；而且经过淬火的合金在相同条件下，S 参数减小可以理解说明为材料中的 Cu 原子会在氧化物-金属界面层析出富集. Liu 等[79]对镁合金在复杂的混合盐溶液中腐蚀后的微观结构及表面形成的析出物现象做了一系列的研究实验，通过比较高压铸件（HPDC）与高真空铸件（SVDC）之间的 S 参数的差别，腐蚀处理前的 DBS 结果说明了两者在表面及近表面区域的相似性，腐蚀处理后 DBS 结果分析表明了 SVDC 具有更好的抗腐蚀性.

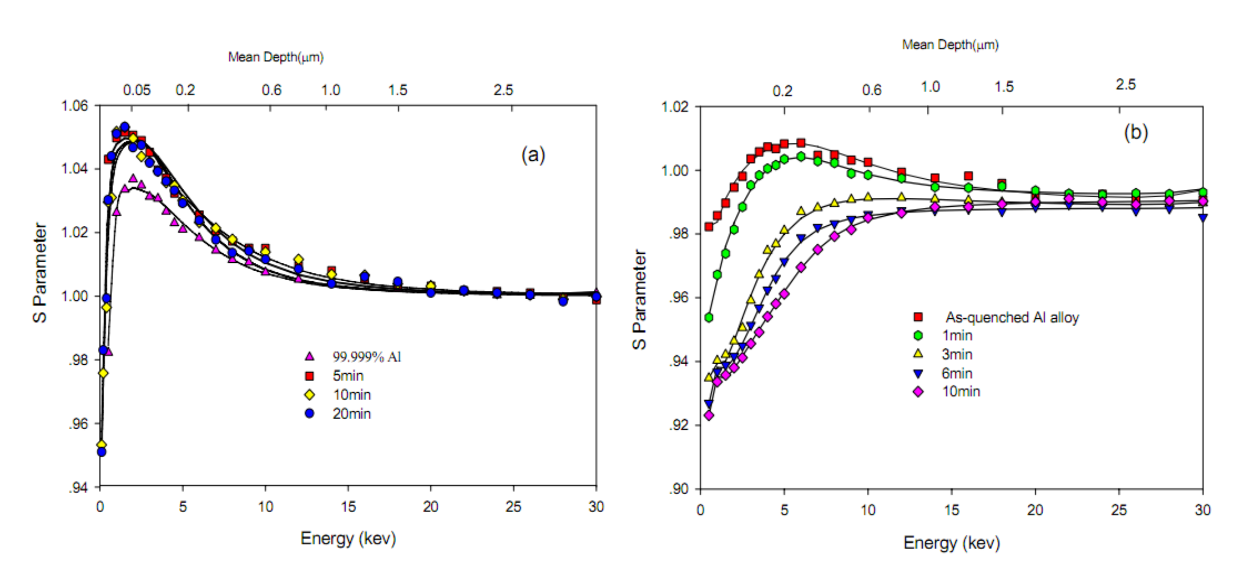


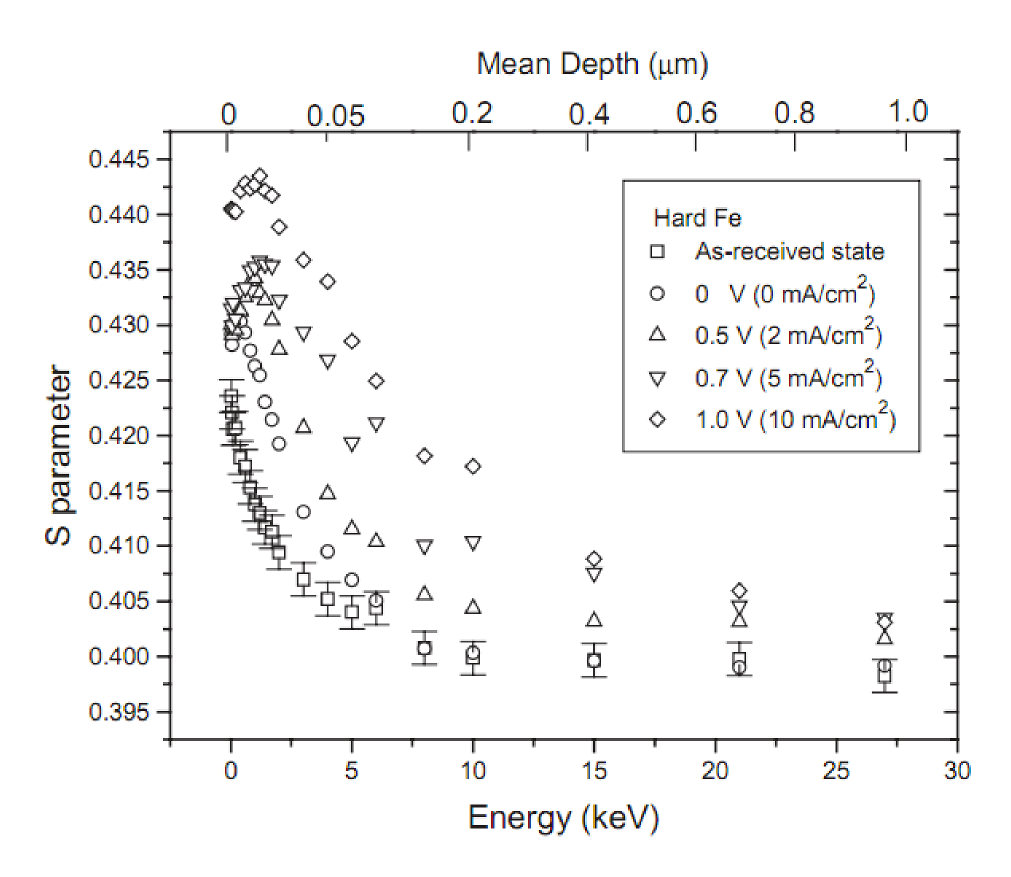
图 12 (网刊彩色) 相同腐蚀条件下纯铝(a)和铝合金(b)的 S-E 曲线[77]

Fig. 12. (color online) S-E curves of the same corrosion condition in pure aluminum (a) and aluminum alloy (b)[77].

3.1.3.2 电解腐蚀导入缺陷的研究

电解腐蚀作用于金属/合金材料导致形成的缺陷，在缺陷影响的深度区域上和缺陷类型上具有相似性，与具体的实验条件（电压/电流密度、时间、温度等）有密切关联. Wu 等利用纯铁、304 和 316 不锈钢进行了电解腐蚀研究对比实验

[80][81]，研究其形成的缺陷对材料造成的影响，DBS 结果表明纯铁和不锈钢的腐蚀微观机理是有差异的（见图 13），由于材料本身的微观结构不同，纯铁腐蚀形成的缺陷包括多数大尺寸（例如，空洞）和少数小尺寸的缺陷，而不锈钢材料几乎都是小尺寸型缺陷，得出不锈钢比纯铁有更好的腐蚀抗性的结论. Khaled 等[82]也利用了慢正电子多普勒展宽能谱对 Ti–6Al–4V 合金的电解腐蚀导致的损伤，结合 XRD、SEM 和 EDS 等方法做了相关研究，电解液 NaCl 中氯离子的溶度对腐蚀损伤特点的影响做出了分析说明，氯离子溶度低造成的损伤特点为纵向深度大但范围小，氯离子溶度高造成的腐蚀损伤特点与前者相反.



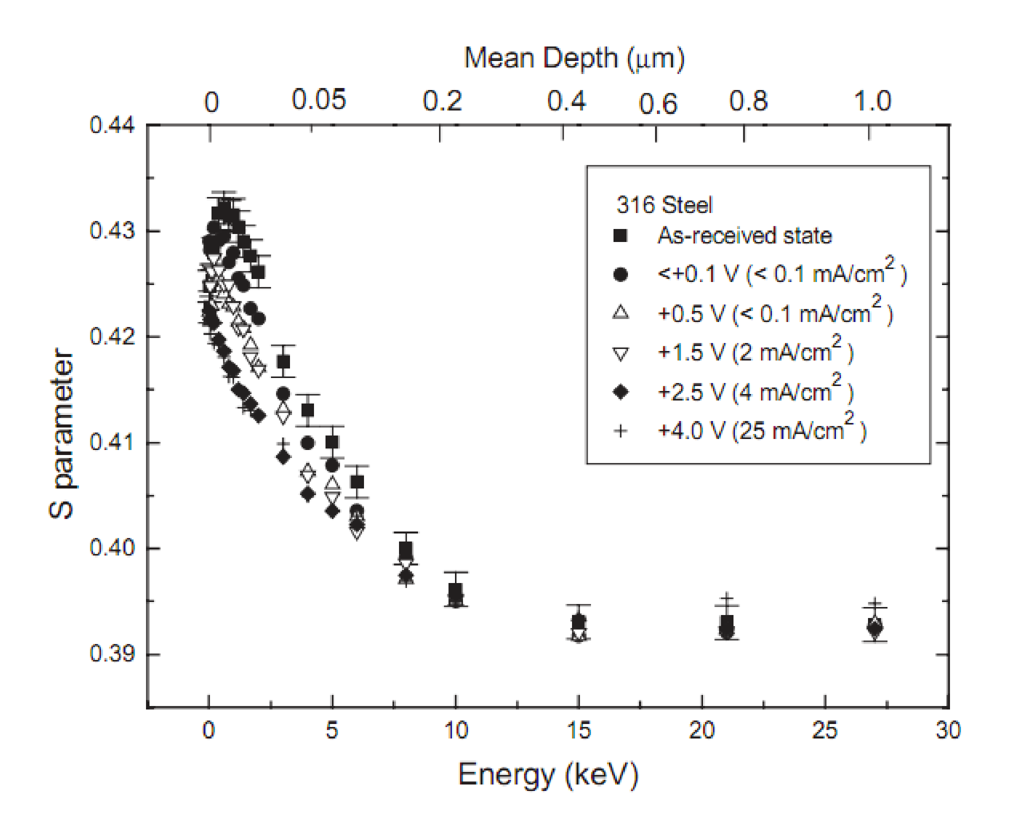


图 13 纯铁（上图）和 AISI 316 不锈钢（下图）在 H_2SO_4 溶液中不同电解电位条件下的 S-E 曲线[81]

Fig. 13. S parameter as a function of positron incident energy (mean depth) at different anodic potentials in H_2SO_4 solution in hard iron (top) and AISI 316 stainless steel (bottom)[81].

3.2 金属薄膜内部微观缺陷的研究应用

对于金属/合金薄膜来说，在制作的过程中，会出现一些固定缺陷，特别是空位型缺陷. 通过慢正电子束流技术的测量，可以准确获得薄膜内部缺陷的性质特征，从而了解元素、温度等实验条件的不同对薄膜微观结构的影响. 金属单质薄膜和化合物薄膜中的元素多样性导致金属薄膜的种类很多，慢正电子束流技术在相关研究方面展现了它极好的灵敏性. 下面针对多层膜间的不同相互作用和影响单层膜缺陷演化的因素等相关研究做进一步阐述.

3.2.1 多层膜间的元素行为研究

在多层膜中会出现膜层间的扩散现象，膜层元素的不同起到主要作用，慢正电子束流技术会对元素的种类做出准确判定. 例如，Pikart 等[83]对不同金属薄膜（Cr，Cu，Au）的正电子研究进行了测量，利用不同能量下的 CDB 谱，并根据厚度和元素的不同比较了相互之间的差别. Zhang 等[84]对 Ti/Al 多层膜在不同温度热处理过程中的膜层间扩散现象进行了实验探测，利用能量为 1.7keV 的正电子测得 CDB 的结果（见图 14）说明了影响扩散现象的主要因素为 Ti 原子的迁移. Reiner 等[85]利用入射正电子能量为 9keV 的 CDB 谱研究了 Au/Cu 双层膜的合金化现象，在 673K 的等温热处理中 Cu 原子扩散生成的合金化物质为 $Au_{0.7}Cu_{0.3}$. Raghavan 等[86]研究了 Al/Ge 多层膜在 370K 以上温度热处理过程中膜间合金化及 Ge 的析出现象，而且在一定温度时 Ge 的扩散主要是由膜内部小的空位团增多所导致的. Uedono 等[87]对电镀铜膜中 Cu 原子及热处理后空位型缺陷的扩散进行了深入研究（见图 15），通过 S 参数分析发现空位团随着温度升高开始分解，并在较高温度与铜膜中的杂质形成稳定复合体. CDB 技术在探测区分材料内部元素信息的作用十分突出，体现出了该技术在元素甄别方面的成熟性.

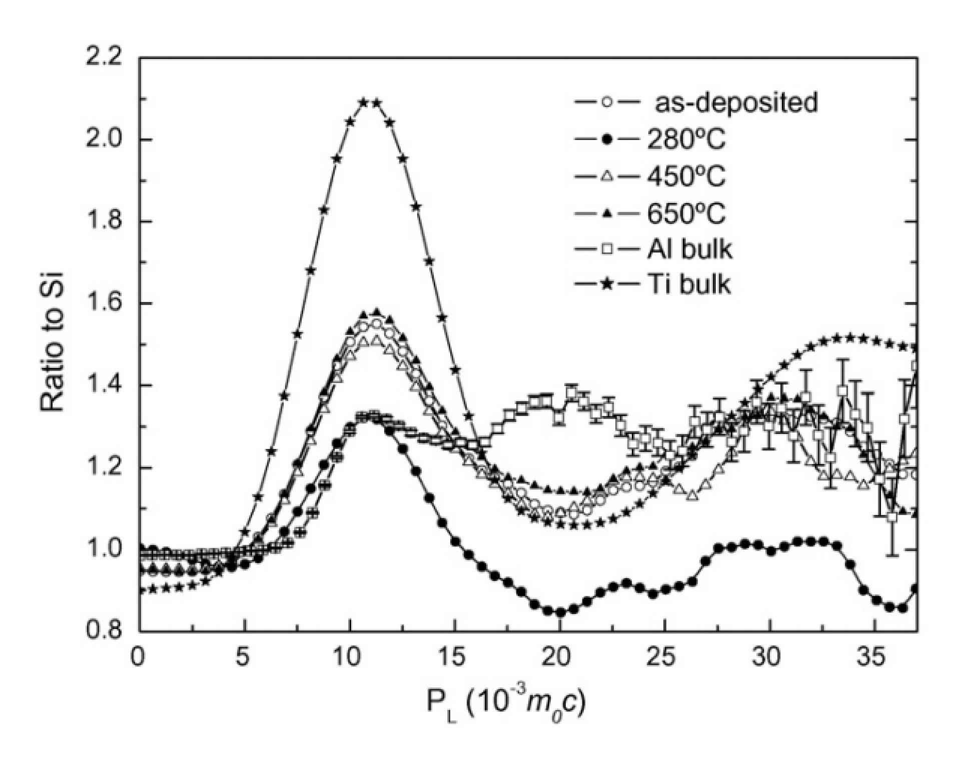


图 14 Al/Ge 薄膜在不同热处理温度下的 CDB 谱图[84]

Fig.14. CDB spectra of Al/Ge film under different heat treatment temperature[84].

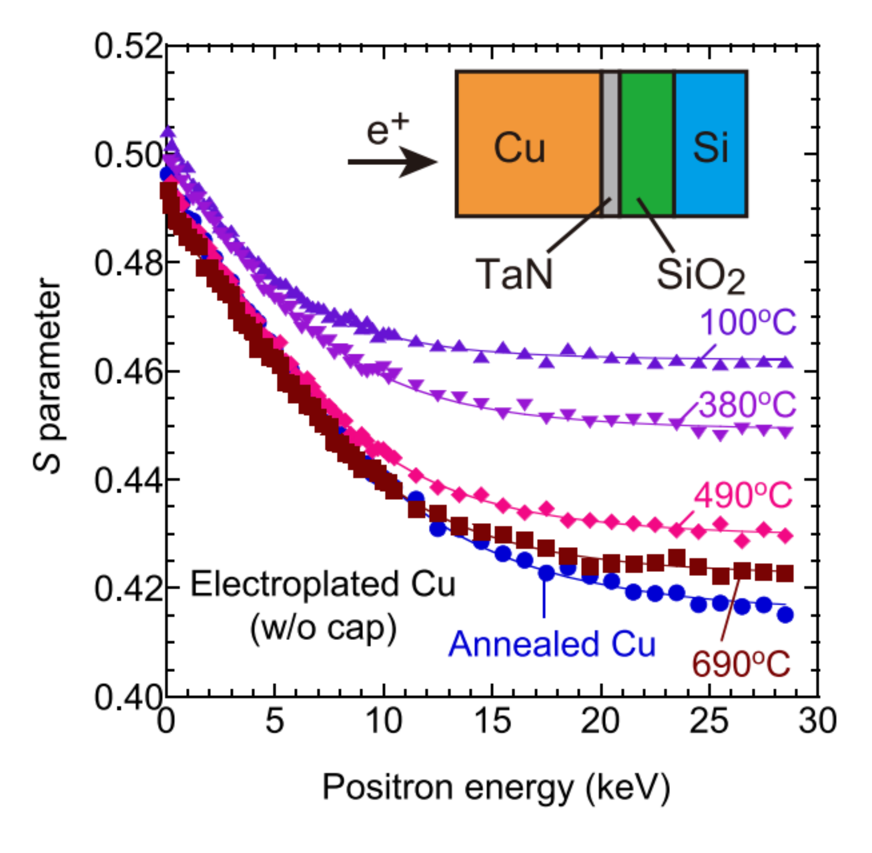


图 15.不同退火温度下的电镀铜膜 S-E 曲线图[87]

Fig.15. S parameter as a function of incident positron energy E for electroplated Cu film with different annealing temperatures[87].

3.2.2 单层膜内的缺陷演化研究

在金属化合物单层膜中，特定元素的含量会对薄膜微观缺陷的形成与演化过程产生一定的影响. 例如，Yang 等[88]利用慢正电子束流多普勒展宽测量研究了 ZnMgO 合金薄膜中 Mg 元素对薄膜中空位型缺陷的影响，并对该薄膜的 P-型导电特性做出相关解释. Anastasopol 等[89]对两种不同元素含量的 Mg_yTi_{1-y} 薄膜（$Mg_{0.9}Ti_{0.1}$ 和 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$）进行了研究，通过不同温度下热处理的手段对薄膜的热稳定性做了比较，多普勒展宽测量数据表明 Ti 含量高的样品会出现富集 Ti 偏析现象. 金属/合金及金属氧化物薄膜在制作过程中或是后续热处理中的内部缺陷研究也被广泛关注. 例如，Zhang 等[84]研究了 Ti/Al 多层膜中空位型缺陷的演化，对低温处理时空位缺陷聚集成空位团或空洞到较高温度时主演缺陷的回复过程做了分析说明. Uedono 等[90][91]对电镀铜膜在室温晶粒生长过程中的缺陷行为进行了研究，发现主要空位型缺陷为空位团，尺寸、浓度与薄膜厚度有关；还对化学沉积铜膜经过热处理后，缺陷的扩散以及演化过程进行了相关实验探测，主要空位型缺陷为空位团（V3-V4 和～V10），在热处理条件下会有杂质与空位复合体出现. Keeble 等[92]对 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 薄膜在不同氧含量下的缺陷形成做了观察，氧含量越少会导致更多与空位有关的缺陷形成，从而被正电子捕获. Zhao 等[93][94][95]研究了在不同沉积温度和退火条件下 MgO/NiFe/MgO 薄膜自身微观组织结构的演化，如图 16 所示，结果表明较高的沉积温度会促进优化 MgO 薄膜的质地结构，而 450 度退火后空位团的产生会导致薄膜内缺陷密度下降和结晶度提高，另外数据结果表明退火后的薄膜内部除了空位团的产生还存在有另一种类型

的缺陷. 由此可以看出，慢正电子束流技术在对薄膜中空位型缺陷的演化和金属原子的扩散方面有非常大的应用潜力.

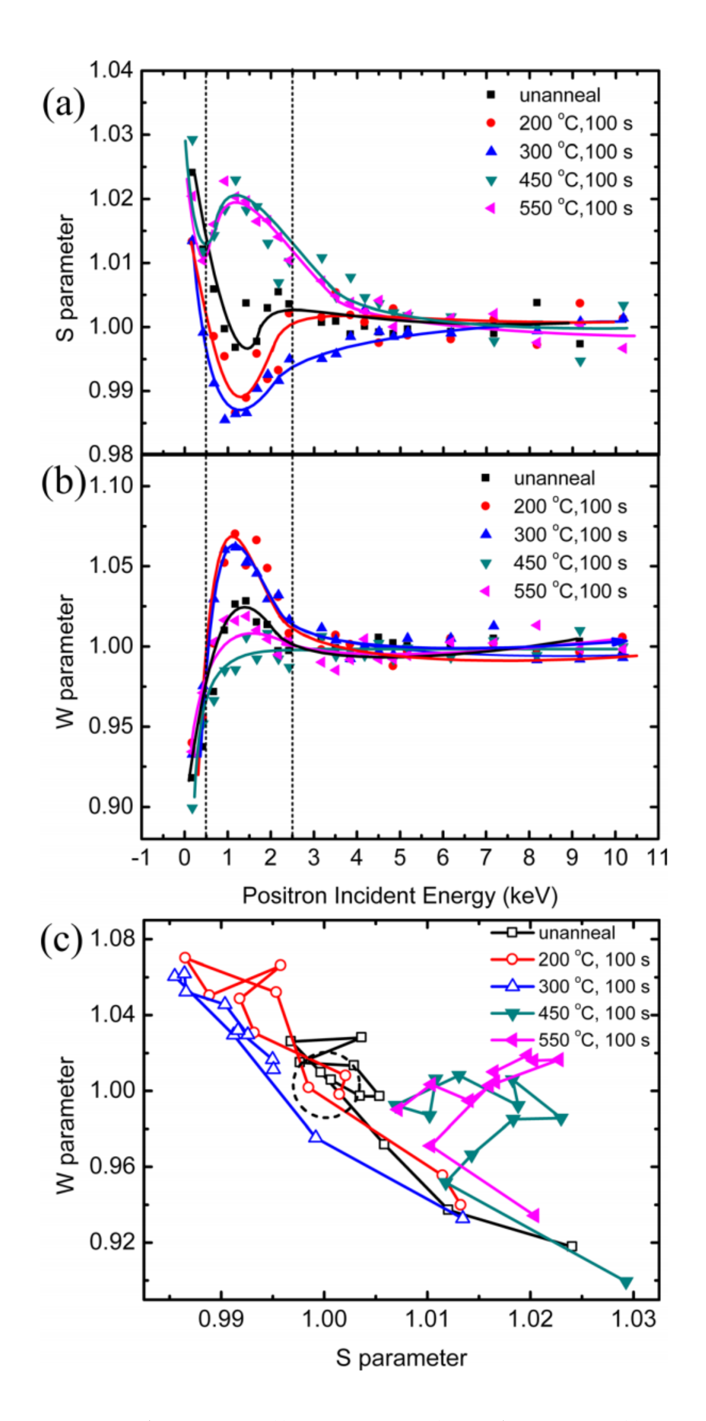


图 16 (网刊彩色) MgO 薄膜不同退火温度下的多普勒展宽能谱测量[95]：（a）S 参数曲线（b）W 参数曲线（c）S-W 曲线

Fig. 16. (color online) DBS measurement of MgO film under different annealing temperature[95]: (a) S-E curves (b) W-E curves (c) S-W curves.

四、结语

本文综述了慢正电子束流技术在金属/合金材料微观缺陷研究中针对微观缺陷特性的表征和表面微观缺陷演化行为应用研究的最新进展，特别是北京慢正电子束流装置的最新应用研究进展．目前，该技术结合其他表征手段（如 TEM、SEM、XRD 等），对材料微观结构进行研究实验已成为常态．并且结合热脱附谱仪（Thermal Desorption Spectroscopy，简记为 TDS）[96]的测试结果，可对相关微观缺陷的结构属性及辐照粒子的热力学行为进行研究实验．本文主要总结了慢正电子束流技术在材料内微观缺陷的表征应用．而该技术的应用领域并不仅仅局限于金属/合金材料，对非晶金属材料、半导体、聚合物以及超导材料、巨磁电阻材料、热电材料等新型功能材料领域的研究应用也都已有广泛涉及．随着正电子湮没谱学中寿命-动量关联能谱（Age-Momentum Correlation,简记为 AMOC）[97]测量和变温测量等技术的出现，慢正电子束流装置新测量技术开发的重要性十分突出．固体材料微观结构研究实验的表征方法十分丰富，慢正电子束流技术无疑对材料科学的进步和工业材料的创新起到巨大的推动作用．

参考文献：

[1] Wu Y C, Zhang X H 2000 *Physics* **29** 401 (in Chinese) [吴奕初，张晓红 2000 物理 **29** 401]

[2] Teng M K, Shen D X, Xia Y F 2000 *Positron annihilation spectroscopy and application* (Beijing: Atomic Energy Press) pp4-18 (in Chinese) [滕敏康，沈德勋，夏元复 2003 正电子湮没谱学及其应用 (北京:原子能出版社) 第 4-18 页]

[3] Liu J D, Zhang J, Zhang L J, Hao Y P, Guo W F, Cheng B, Ye B J 2011 *Chin. Phys. B* **20**

57802

[4] Huang S J, Pan Z W, Liu J D, Han R D, Ye B J 2015 *Chin. Phys. B.* **24** 107803

[5] Zhang M L, Yang R X, Li Z X, Cao X Z, Wang B Y, Wang X H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117103 (in Chinese)[张明兰，杨瑞霞，曹兴忠，王宝义，王晓辉 2013 物理学报 **62** 117103]

[6] Liu J D, Cheng B, Zhang J, Zhang L J, Weng H M, Ye B J 2011 *Chin. Phys. B.* **20** 108105

[7] Peng C X, Wang K F, Zhang Yang, Guo F L, Weng H M, Ye B J 2009 *Chin. Phys. B.* **18** 2072

[8] Cao X Z, Wang B Y, Zhang Z M, Wei C F, Zhang T B, Xue D S, Wei L 2004 *Nucl. Tech*. **27** 435 (in Chinese) [曹兴忠，王宝义，章志明，魏存峰，张天保，薛德胜，魏龙 2004 核技术 **27** 435]

[9] Wang P, Cao X Z, Ma Y Y, Qin X B, Wang B Y, Ma C X, Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nuc.* **30** 1036 (in Chinese) [王平，曹兴忠，马雁云，秦秀波，王宝义，马创新，魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 1036]

[10] Cao X Z, Wang B Y, Wang P, Ma Y Y, Qin X B,Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nuc*. **30** 1196 (in Chinese) [曹兴忠，王宝义,王平,马雁云，秦秀波，魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 1196]

[11] Han R D, Ye B J, Weng H M, Zhou X Y, Fan Y M, Du J F 1999 *Prog. Phys*. **3** 217 (in Chinese) [韩荣典，叶邦角，翁惠民，周先意，范扬眉，杜江峰 1999 物理学进展 **3** 217]

[12] Weng H M, Zhou X Y, Ye B J, Du J F, Han R D 2000 *physics. Sin*. **5** 308 (in Chinese)[翁惠民，周先意，叶邦角，杜江峰，韩荣典 2000 物理 **5** 308]

[13] Bazant P, Kuritka I, Munster L, Kalina L 2015 *Cellulose*. **22** 1275

[14] Dinh L N, McCall S K, Saw C K, Haschke J M, Allen P G, McLean W 2014 *J. Nucl. Mater.* **451** 143

[15] Gao D Z, Grenz J, Watkins M B, Canova F F, Schwrz A, Wiesendanger R, Shluger A L 2014 *ACS Nano*. **8** 5

[16] Hu J, Garner A, Ni N, Gholinia A, Nicholls R J, Lozano-Perez S, Frankel P, Preuss M, Grovenor Chris R M 2015 *Micron*. **69** 35

[17] Romankov S, Park Y C 2015 *J. Alloy. Compd.* **619** 417

[18] Shen C H, Huang L, Lin Z, Shen S Y, Wang Q, Su H, Fu F, Zheng X M 2014 *Appl. Mater. Interfaces*. **6** 13271

[19] Merzliki Sergiy V, Borodin S, Vogel D, Rohwerder M 2015 *Talanta*. **136** 108

[20] Wang F L, Hong M, Xu L D, Geng Z R 2015 *Progress in Chemistry.* **27** 571(in Chinese)[王方丽, 洪敏, 许丽丹, 耿志荣 2015 化学进展 **27** 251]

[21] Dalai M K, Sekhar B R, Biswas D, Thakur S, Chiang T C, Samal D, Martin C, Maiti K 2014 *Phys. Rev. B*. **89** 24

[22] Liu M, Sternbach A J, Wagner M, Slusar T V, Kong T, Bud·ko S L, Kittiwatanakul S, Qazilbash M M, McLeod A, Fei Z, Abreu E, Zhang J, Goldflam M, Dai S, Ni G X, Lu J, Bechtel H A, Martin M C, Raschke M B, Averitt R D, Wolf S A, Kim H T, Canfield P C, Basov D N 2015 *Phys. Rev. B*. **91** 24

[23] Sideris P J, Blanc F, Gan Z, Gery C P 2012 *Chem.Mater. 24* 2449

[24] Zhang Z B, Ye B J, Weng H M, Peng L, Liu J D, Lou J, FDS T 2009 *Nucl. Sci. Eng.* **3** 273 (in Chinese) [章征栢，叶邦角，翁惠民，彭蕾，刘建党，楼捷，FDS 团队 2009 核科学与工程 **3** 273]

[25] Wang B Y, Cao X Z, Yu R S, Wei C F, Zhang Z M, Ma C X, Wei L 2004 *13th International Conference on Positron Annihilation*. Kyoto, Japan, September 07-12, 2004 p513

[26] Wang S J 2008 *Application of positron spectroscopy* (Wuhan: Hunan Science and Technology Press) p24 (in Chinese) [王少阶 2008 应用正电子谱学，(武汉：湖南科学技术出版社) 第 24 页]

[27] Würschum R, Farber P, Dittmar R, Scharwaechter P, Frank W, Schaefer H -E 1997 *Phys. Rev. Lett* **79** 4918

[28] Badura G K, Schaefer H –E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3032

[29] Kamimura Y , Tsutsumi T , Kuramoto E 1997 *J. Phys. Soc. Jpn*. **66** 3090

[30] Ueno K, Ohmura M, Kimura M , Kamimura Y , Takenaka M , Tsutsumi T, Ohsawa K , Abe H, Kuramoto E 1997 *11th International Conference on Positron Annihilation* Kansas City, Missouri, May 25-30, 1997 p430

[31] Wu Y C, Zhu Z Y, Yoshiko I, Yasuo I 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 406 (in Chinese)[吴奕初，朱梓英，伊东芳子，伊藤泰男 1997 物理学报 **46** 406]

[32] Sabelová V, Kršjak V, Kuriplach J, Petriska M, Slugeň V, Šimeg Veterníková J 2014 *J. Nucl. Mater.* **450** 54

[33] Wen Y M, Jin S X, Yang Z, Luo F F, Zheng Z C, Guo L P, Suo J P 2015 *Radiat. Phys. Chem.* **107** 19

[34] Liu X B, Wang R S, Jiang J, Wu Y C, Zhang C H, Ren A, Xu C L, Qian W J 2014 *J. Nucl. Mater.* **451** 249

[35] Xin Y, Ju X, Qiu J, Guo L P, Li T C, Luo F F, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y 2013 *J. Nucl. Mater.* **432** 120

[36] Wang P 2007 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate school of Chinese academy of sciences) (in Chinese) [王平 2007 博士学位论文（北京：中国科学院研究生院）]

[37] Wang Q Z, Yu R S, Qin X B, Li Y X, Wang B Y, Jia Q J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8478 (in Chinese) [王巧占，于润升，秦秀波，李玉晓，王宝义，贾全杰 2009 物理学报 **58** 8478]

[38] Uedono A, Yonenaga I, Watanabe T, Kimura S, Oshima N, Suzuki R, Ishibashi S, Ohno Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 084506

[39] Dupasquiera A, Kögel G, Somoza A 2004 *Acta. Mater.* **52** 4707

[40] Ken-ichi F, Hideki M, Hideaki O, Zheng T, Yasuyoshi N, Masayuki H 2008 *J. Nucl. Mater.* **373** 289

[41] Zhou L, Liang H, Xiong T 2009 *Nucl. Technol.* **32** 695 (in Chinese) [周雷，梁昊，熊涛 2009 核技术 **32** 695]

[42] Hutchings M, Hobbs C 1996 *Mater. World.* **4** 391

[43] Lynn K G，Golang A N 1976 *Solid. State. Commun.* **18** 1579.

[44] MacKenzie I K, Khoo T L, McDonald A B, McKee B T A 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 946

[45] Thomas M H, Goland A N, Snead C L, Jr 1974 *Phys. Rev. B* **10** 3062

[46] Dunlap R A, Lawther D W, March R H 1987 *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** L39

[47] Dunlap R A, Kyriakidis J, Wang Z, Lawther D W 1996 *Nucl. Instrum. Meth. B.* **108** 339

[48] Nagai Y, Nonaka T, Hasegawa M, Kobayashi Y, Wang C L, Zheng W, Zhang C 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11863

[49] Nagai Y, Murayama M, Tang Z, Nonaka T, Hono K, Hasegawa M 2001 *Acta. Mater.* **49** 913

[50] Yu J N 2007 *Effect of material irradiated* (Beijing: Chemical Industry Press) p512 (in Chinese) [郁金南 2007 材料辐照效应 (北京：化学工业出版社) 第 512 页]

[51] Barthe M -F, Labrim H, Gentils A, Desgardin P, Corbel C, Esnouf S, Piron J P 2007 *Phys. Stat. Sol. C* **4** 3627

[52] Yabuuchi A, Maekawa M, Kawasuso A 2011 *J. Nucl. Mater* **419** 9

[53] Nagai Y, Takadate K, Tang Z, Ohkubo H, Sunaga H, Takizawa H, Hasegawa M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224202

[54] Wan Q M, Shu G G, Wang R S, Ding H, Peng X, Zhang Q, Lei J 2012 *Nucl. Instrum. Meth. B.* **287** 148

[55] Wei Q, Liu H, He S Y, He X P, Wei L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5525 (in Chinese) [魏强，刘海，何世禹，郝小鹏，魏龙 2006 物理学报 **55** 5525]

[56] Xu Q, Yoshiie T, Sato K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134115

[57] Jiang J, Wu Y C, Liu X B, Wang R S, Nagai Y, Inoue K, Shimizu Y, Toyama T 2015 *J. Nucl. Mater.* **458** 326

[58] Zhu H P, Wang Z G, Gao X, CuiM H, LiB S, Sun J R, Yao C F, Wei K F, Shen T L, Pang L L, Zhu Y B, Li Y F, Wang J, Song P, Zhang P, Cao X Z 2015 *Nucl. Instrum. Meth. B.* **344** 5

[59] Cao X Z, Zhang P, Xu Q, Sato K, Tsuchida H, Cheng G D, Wu H B, Jiang X P, Yu R S, Wang B Y, Wei L 2013 *J. Phys.: Conf. Ser.* **443** 012017

[60] David C, Panigrahi B K, Amarendra G, Abhaya S, Balaji S, Balamurugan A K, Nair K G M, Viswanathan B, Sundar C S, Raj B 2009 *Surf. Coat. Technol.* **203** 2363

[61] Amarendra G, Panigrahi B K, Abhaya S, David C, Rajaraman R, Nair K G M, Sundar C S, Raj B 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 139

[62] Hao X P, Wang B Y, Yu R S, Wei L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6543 (in Chinese) [郝小鹏,王宝义,于润升,魏龙 2007 物理学报 **56** 6543]

[63] Veternikova J S, Slugen V, Sojak S, Skarba M, Korhonen E, Stancek S, Degmova J, Sabelova V, Bartosova L 2014 *J. Nucl. Mater.* **450** 99

[64] Lu E Y, Cao X Z, Jin S X, Zhang P, Zhang C X, Yang J, Wu Y R, Guo L P, Wang B Y 2015 *J. Nucl. Mater.* **458** 240

[65] Li Y F, Shen T L, Gao X, Gao N, Yao C F, Sun J R, Wei K F, Li B S, Zhang P, Cao X Z, Zhu Y B, Pang L L, Cui M H, Chang H L, Wang J, Zhu H P, Wang D, Song P, Sheng Y B, Zhang H P, Hu B T, Wang Z G 2014 *Chinese Phys. Lett.* **31** 036101

[66] Qiu J, Xin Y, Ju X, Guo L P, Wang B Y, Zhong Y R, Huang Q Y, Wu Y C 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B.* **267** 3162

[67] Xin Y, Ju X, Qiu J, Guo L P, Li T C, Luo F F, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y 2013 *J. Nucl. Mater.* **432** 120

[68] Yuan D Q, Zheng Y N, Zuo Y, Fan P, Zhou D M, Zhang Q L, Ma X Q, Cui B Q, Chen L H, Jiang W S, Wu Y X, Huang Q Y, Peng L, Cao X Z, Wang B Y, Wei L, Zhu S Y 2014 *Chinese Phys. Lett.* **31** 046101

[69] Mostafa M K, Baerdemaeker J D, Caenegem N V, Segers D, Houbaert Y 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 145

[70] Holzwarth U, Barbieri A, Hansen-Ilzhöfer S, Schaaff P, Haaks M 2001 *Appl. Phys. A-mater.* **73** 467

[71] Dryzek E, Sarnek M, Wróbel M 2014 *J. Mater. Sci.* **490** 8449

[72] Onitsuka T, Takenaka M, Kuramoto E, Nagai Y, Hasegawa M 2001 *Phys. Rev. B*, **65** 012204

[73] He S M, Brandhoff P N, Schut H, Van D Z S, Van D N H 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 6150

[74] He S M, Dijk N H, Schut H, Peekstok E R, Zwaag S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 094103

[75] Zhu Z J, Yao M Y, Xue X D, Wu Y C, Zhou B X 2014 *J. Phys.: Conf. Ser.* **505** 012008

[76] Wu X, Asoka-Kumar P, Lynn K G, Hebert K R 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 3361

[77] Wu Y C, Li P H, Xue X D, Wang S J, Kallis A, Coleman P G, Zhai T 2011 *J. Phys.: Conf. Ser.* **262** 012065

[78] Wu Y C, Zhai T, Coleman P G 2012 *Symposium on Fatigue and Corrosion Damage in Metallic Materials* San Diego, CA, Feb 27-Mar 03, 2011 p2823

[79] Liu Y F, Yang W, Qin Q L, Wu Y C, Wen W, Zhai T, Yu B, Li D Y, Luo A, Song G L 2014 *Corros. Sci.* **81** 65

[80] Wu Y C, Chen Y Q, Wang B, Wang S J, Jean Y C, Suzuki R, Ohdaira T 2005 *10th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces* Univ Qatar, Doha, QATAR, Mar 19-25, 2005 p3274

[81] Wu Y C, Zhang R, Chen H, Li Y, Zhang J, Zhu D M, Jean Y C 2002 *7th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry* Knoxville, TN, Jul,07-12, 2002 p599

[82] Khaled M M, Yilbas B S, Al-Qaradawi I Y, Coleman P G, Abdulmalik D, Seddigi Z S, Abulkibash A, Abu-Sharkh B F, Emad M M 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 932

[83] Pikart P, Hugenschmidt C, Horisberger M, Matsukawa Y, Hatakeyama M, Toyama T, Nagai Y 2011 *Phys. Rev. B* **84**, 014106

[84] Zhang L Z, Wang D N, Wang B Y , Yu R S, Wei L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7309

[85] Reiner M, Pikart P, Hugenschmidt C 2014 *J. Alloy. Compd.* **587** 515

[86] Raghavan G, Venugopal Rao G, Amarendra G, Tyagi A K, Viswanathan B 2001 *Appl. Surf. Sci.* **178** 75

[87] Uedono A, Kirimura T, Wilson C J, Croes K, Demuynck S, Tokei Z, Oshima N, Suzuki R 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 074510

[88] Yang A L, Song H P, Liang D C, Wei H Y, Liu X L, Jin P, Qin X B, Yang S Y, Zhu Q S, Wang

Z G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 151904

[89] Anastasopol A, Eijt S W H, Schut H, Mulder F M, Plazaola F, Dam B 2012 *7th International Workshop on Positron Studies of Defects (PSD)* Delft Univ Technol, Delft, Netherlands Aug 28-Sep 02, 2011 p16

[90] Uedonoa A, Suzuki T, Nakamura T, Ohdaira T, Suzuki R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043504

[91] Uedono A, Yamashita Y, Tsutsui T, Dordi Y, Li S, Oshima N, Suzuki R 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 104506

[92] Keeblea D J, Krishnan A, Friessnegg T, Nielsen B, Madhukar S, Aggarwal S, Ramesh R, Poindexter E H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 508

[93] Zhao C J, Ding L, Zhao Z D, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y, Zhang J Y, Yu G H 2013 *Applied Physics A* **116** 845

[94] Zhao C J, Lu X A, Zhao Z D, Li M H, Zhang P, Wang B Y, Cao X Z, Zhang J Y, Yu G H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 113903

[95] Zhao C J, Liu Y, Zhang J Y, Sun L, Ding L, Zhang P, Wang B Y, Cao X Z, Yu G H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 072404

[96] Zhu T, Cao X Z, Jin S X, Wu J P, Gong Y H, Lu E Y, Wang B Y, Yu R S, Wei L 2015 *J. Nucl. Mater.* **466** 522

[97] Sharma S K, Sudarshan K, Pujari P K 2014 *RCS Adv.* **4** 14733

Applications and progress of slow positron beam

technique in the study of metal/alloy microdefects*

Hu Yuan-Chao[1)2)] Cao Xing-Zhong[2)†] Li Yu-Xiao[1)] Zhang Peng[2)] Jin Shuo-Xue[2)] Lu Er-Yang[2)] Yu Run-Sheng[2)] Wei Long[2)] Wang Bao-Yi[2)]

1) Physical Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

2) Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

In recent decades, the positron annihilation spectroscopy technique has been used to characterize the microdefects of materials due to its advantages of non-destruction and high sensitivity on an atomic level. Positron annihilation spectroscopy technique is widely used in the microstructure study of thin film material surface and interface due to the rapid development of the slow positron beam technology. The slow positron beam technique can provide depth distribution information about material surface microstructure. Therefore, it is widely used to study the distributed defect concentrations in crystalline materials and the properties of thin films, surfaces and interfaces of layered materials. This article summarizes the slow positron beam technique applications and progress in the study of metal alloy materials. Firstly, this article introduces the slow positron beam technology development and application research achievement in detail. Secondly, it provides how to acquire the slow positron beam, introduces some kinds of and the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19927001,19805010,10835006,10275076,91226103, 91026006, 11475193)

† Corresponding author. E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn

principles of experimental measurements, and the major methods include DBS, CDB and PL. Thirdly, according to the defects induced by different ways, the latest experimental results about the material internal microdefect formation mechanism, evolution mechanism, defect feature research, such as microstructure, chemical environment, electron density and momentum distribution are introduced. The methods of inducing defects mainly include irradiation, physical deformation and chemical corrosion. Particles irradiation can be classified as four parts according to the different types of particles. In addition, monolayer and multilayer thin films have also been summarized. Finally, the new technique of thermal desorption spectroscopy(TDS) and experimental measurements of Age-Momentum Correlation(AMOC) are proposed. We can know that positron annihilation spectroscopy technology is a very special and effective nuclear spectroscopy analysis method in material microstructure study, and the slow positron beam technique makes it possible to study the depth distribution information about the thin film material surface microstructure. There is no doubt that this technique will play a huge role in the progress of material science and the creation of industrial material.

Keywords: positron annihilation spectroscopy technology; metal/Alloy; microdefects; surface /interface

PACS: 78.70.Bj, 29.90.+r, 61.80.-x, 68.35.bd